



Eur pâls hes Patentamt
European Patent Office
Office européen des brev ts



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 588 208 A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93114316.8

⑤1 Int. Cl.5: C08L 23/02, C08F 10/00,
C08F 4/642

Anmeldetag: 07.09.93

(30) Priorität: 12.09.92 DE 4230530

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.94 Patentblatt 94/12

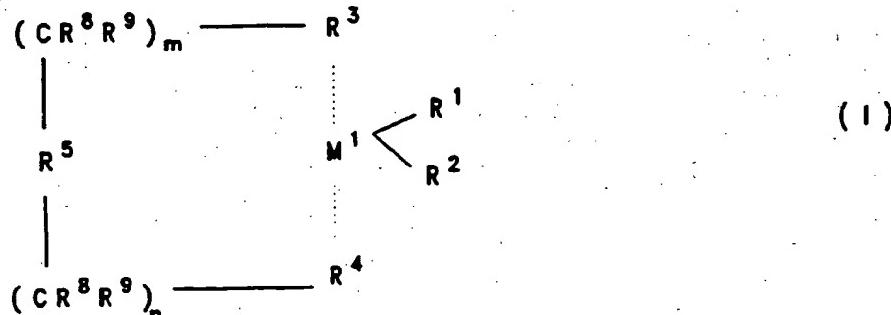
B4 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

**(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)**

② Erfinder: Winter, Andreas, Dr.
Taunusblick 10
D-61479 Glashütten/Taunus(DE)
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.
Sulzbacher Strasse 63
D-65835 Liederbach(DE)
Erfinder: Bachmann, Bernd, Dr.
Kreuzheck 4
D-65817 Eppstein/Taunus(DE)

54 Polyolefin-Formmasse mit breitem Schmelzbereich, Verfahren zu ihrer Herstellung und Ihre Verwendung.

⁵⁷ Polyolefinformassen, die im DSC-Spektrum einen breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweisen, wobei das Maximum des Schmelzbereichs zwischen 120 und 165°C liegt, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von mindestens zwei Olefinen zu Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Olefine haben die Formel $R^aCH = CHR^b$, und das Katalysatorsystem besteht aus einem Aluminoxan und mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten der Formel I.



worin

M¹ Zr, Hf oder Ti bedeutet.

EP 0 588 208 A2

Mit Metallocen-Aluminoxan-Katalysatorsystemen können Polyolefine oder Polyolefincopolymere prinzipiell mit scharfem Schmelzpunkt hergestellt werden. Solche Produkte sind beispielsweise für Dünnwand-spritzguß oder Präzisionsspritzguß sehr gut geeignet. Es ergeben sich dadurch sehr kleine Zykluszeiten pro Spritzteil.

5 Für eine Vielzahl von Anwendungen hingegen, wie etwa Tiefziehen, Blasformen, Extrusion, Spritz-Streck-Blasen oder für bestimmte Folienanwendungen ist ein Polyolefin mit einem solch scharfen Schmelz- und Kristallisationsbereich ungeeignet.

Beim Tiefziehen führt ein solches Produkt zu Verfahrensproblemen und beispielsweise zu Formteilen mit ungleichen Wanddicken. Bei Folienanwendungen ist beispielsweise eine Siegelung oder Verstreckung 10 bei einem Produkt mit scharfem Schmelzpunkt problematisch. Gefordert wird für solche Anwendungen ein Polyolefin mit einem breiten Schmelzbereich.

Die Aufgabe bestand somit darin, nach einem Verfahren zu suchen, das es ermöglicht, Polyolefin-Formmassen mit breitem Schmelzbereich herzustellen. Gelöst wurde die Aufgabe durch Polymerisation oder Copolymerisation des Olefins oder der Olefine mit mindestens zwei verschiedenen Metallocenen.

15 Bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur erzeugt aufgrund seiner Stereospezifität jeder Metallocenkatalysatortyp ein Polyolefin mit einem bestimmten Schmelzpunkt. Überraschend wurde nun gefunden, daß eine Mischung von mindestens zwei Metallocenen, die jeweils in ihren Schmelzpunkten stark unterschiedliche Polyolefine erzeugen, eine Polyolefinmischung erzeugen, die nicht wie erwartet einen Mischschmelzpunkt oder einen noch unter dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente liegenden Schmelzpunkt aufweist, sondern daß ein Polymerprodukt erhalten wird, das zwei Schmelzpunkte besitzt. Der mittels DSC ("differential scanning calorimeter")-Spektrum ermittelte Schmelzbereich ist im direkten Vergleich mit den getrennten Polymeren deutlich verbreitert oder sogar bimodal, und das Produkt weist bei der Verarbeitung zu Formteilen die oben bereits diskutierten Vorteile auf.

Darüber hinaus wurde gefunden, daß das Mischen von Polyolefinen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten beispielsweise durch Extrusion ebenfalls zu einem Produkt führt, das einen breiten bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Herstellung einer Polyolefinformmasse mit folgenden Eigenschaften:

Die Formmasse weist im DSC-Spektrum einen breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich auf. 30 Das Maximum des Schmelzbereiches liegt zwischen 120 und 165 °C, die Halbwertsbreite des Schmelzpeaks ist breiter als 10 °C und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite ist größer als 15 °C. Außerdem ist die Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks größer als 4 °C und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite beim Kristallisationspeak größer als 6 °C.

Durch fraktionierte Kristallisation oder durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen ist die Formmasse 35 auftrennbar und die so erhaltenen Polyolefinanteile weisen schärfere Schmelz- und Kristallisationspeaks auf.

Außer dem Polyolefin kann die erfindungsgemäße Formmasse noch die üblichen Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

40 Hergestellt wird diese erfindungsgemäße Polyolefinformmasse

a) durch Mischen von mindestens zwei, bevorzugt zwei oder drei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte von mindestens zwei der Polyolefine müssen dabei um mindestens 45 5 °C differieren. Das Mengenverhältnis der Polyolefine unterliegt keiner Beschränkung, gleiches gilt für die Molmassendispersität. Die Viskositätszahl soll über $VZ = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegen, die Molmasse M_w größer als 5000 g/mol sein. Das Mischen der Polymeren kann nach einer der in der Kunststoffverarbeitung üblichen Methoden erfolgen. Eine Möglichkeit ist das Sintern in einem schnellaufenden Mischer, wenn die zu mischenden Polymeren pulverförmig sind, eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Extruders mit Misch- und Knetorganen auf der Schnecke, oder es wird ein Kneter, wie er in der Gummi- und Kautschukindustrie verwendet wird, eingesetzt, oder

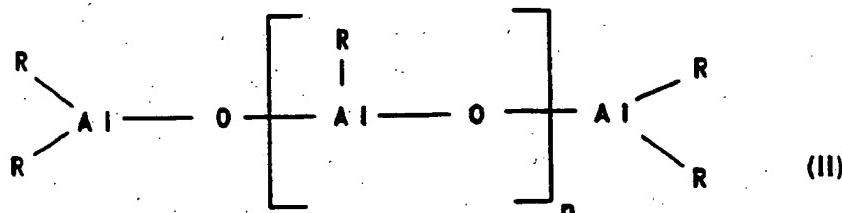
b) durch direkte Polymerisation von mindestens zwei, bevorzugt zwei oder drei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte von mindestens zwei der Polyolefine müssen dabei um mindestens 55 5 °C differieren. Das Mengenverhältnis der in der Polymerisation hergestellten Polyolefine unterliegt keiner Beschränkung.

Diese direkte Polymerisation der erfindungsgemäßen Polyolefinformmasse erfolgt durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel $R^aCH = CHR^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit

den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können n, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten (Metallocenen) und einem Aluminiumoxan der Formel II

5

10

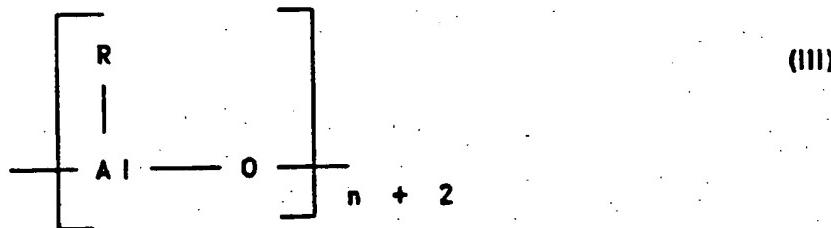


15

für den linearen Typ und/oder der Formel III

20

25

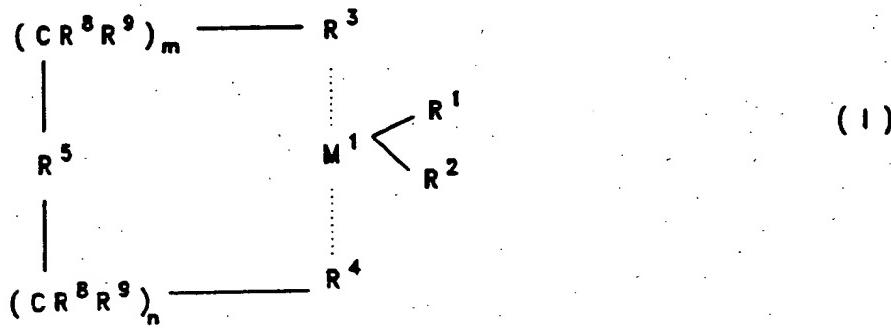


für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₈-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder besteht und die Aluminiumoxan-Komponente zusätzlich eine Verbindung der Formel AlR₃ enthalten kann, wobei als Übergangsmetallkomponente mindestens zwei Metallocene der Formel I verwendet werden:

35

40

45



worin

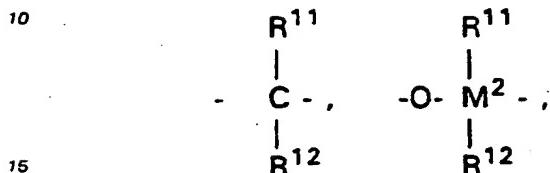
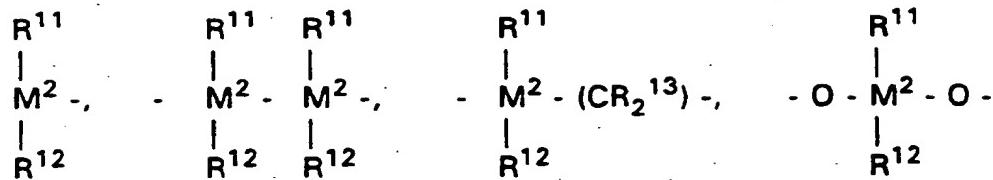
M¹ Zr, Hf oder Ti bedeutet,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, und einen ein- oder mehrkernigen, unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R⁵

EP 0 588 208 A2



=BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,
wobei

20 R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

25 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,
m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

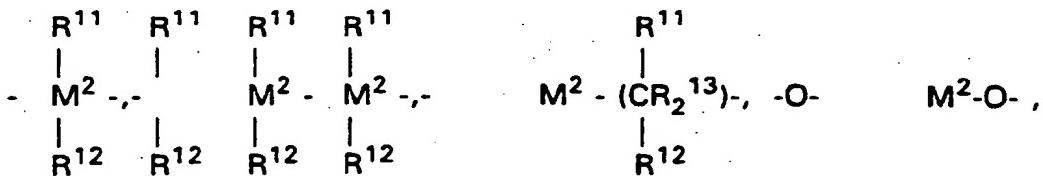
30 Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

M¹ ist Zr, Hf oder Ti, bevorzugt Zr und Hf,

35 R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

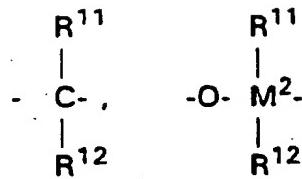
R³ und R⁴ sind gleiche oder verschiedene, ein- oder mehrkernige, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, welche mit dem Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden können,

40 R⁵ ist



50

55



- 10 = BR^{11} , = AIR^{11} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO_2 , = NR^{11} , = CO, = PR^{11} oder = $P(O)R^{11}$, wobei R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1-C_{10}-$, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF_3 -Gruppe, eine $C_6-C_{10}-$, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine $C_1-C_{10}-$, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine $C_2-C_{10}-$, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine $C_7-C_{10}-$, vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine $C_8-C_{10}-$, vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder eine $C_7-C_{10}-$, vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M^2 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

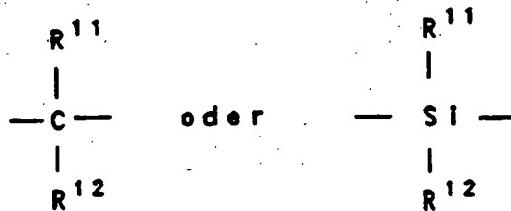
R^5 ist vorzugsweise = $CR^{11}R^{12}$, = $SiR^{11}R^{12}$, = $GeR^{11}R^{12}$, -O-, -S-, = SO_2 , = PR^{11} oder = $P(O)R^{11}$.

- 20 R^8 und R^9 sind gleich oder verschieden und haben die für R^{11} genannte Bedeutung.
 m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen M^1 Zirkon oder Hafnium ist, R^1 und R^2 gleich sind und Methyl oder Chlor bedeuten.

- 25 R^4 und R^3 Indenyl, Cyclopentadienyl oder Fluorenyl bedeuten, wobei diese Liganden noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R^{11} , R^{12} und R^{13} tragen können, wobei die Substituenten unterschiedlich sein können und durch sie verbindene Atome auch Ringe bilden können,
 R^5 einen Rest

30

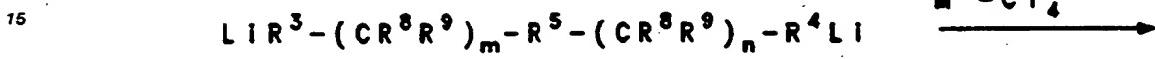
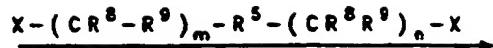


- 40 bedeutet und n plus m null oder 1 bedeuten, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen.

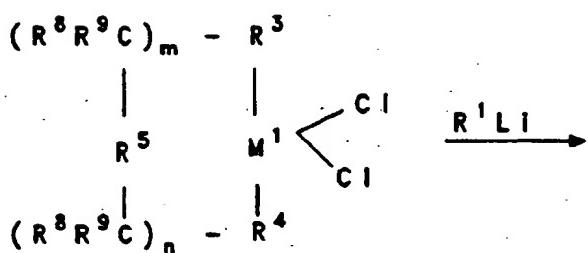
Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Polyolefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist ein optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden kann jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein. Metallocene mit formaler C_s -Symmetrie sind zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen geeignet.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

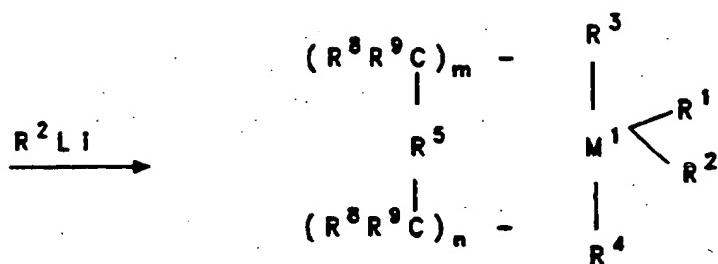
Die Metallocene I können prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



20



35



45



50

Die Herstellung der Metallocenverbindungen ist bekannt.

Die DSC-Messungen an der erfindungsgemäßen Polyolefinformmasse werden mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von bevorzugt $\leq 20^\circ \text{C}/\text{min}$. durchgeführt.

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu Polyolefinen mit breitem, bimodalem oder multimodalem Schmelzbereich kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen.

Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen Schmelzkurve mittels DSC-Analytik bestimmt. Je nach gewünschtem Schmelzbereich bezüglich Schmelzbereichsmaximum und Schmelzbereichsbreite werden dann die Metallocene kombiniert.

Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man mittels Computersimulation der kombinierten DSC-Kurven in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander, jeden gewünschten Schmelzkurventyp einzustellen.

- Die Zahl der erfindungsgemäß in der Polymerisation zu verwendenden Metallocene I beträgt bevorzugt 5 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine größere Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) in beliebiger Kombination eingesetzt werden.

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechensimulationsmodell noch weiter verfeinert und die Anwendbarkeit des erfindungsgemäß 10 Ben Verfahrens noch verbessert werden.

Als Cokatalysator wird ein Aluminoxan der Formel II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind. Statt des Aluminoxans kann bei der Polymerisation als Cokatalysator eine Mischung bestehend aus Aluminoxan und AlR_3 verwendet werden, wobei R die oben angeführte Bedeutung hat.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der 20 Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder 30 zusammen als Mischung mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt 35 wird Toluol oder ein C_6-C_{10} -Kohlenwasserstoff verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 40 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan, Kombinationen 45 von Aluminoxan auf einem Träger wie beispielsweise Silikagel oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel $R_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$ oder der Formel 50 $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1,2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das auch fluoriert oder teitfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe_3 oder AlEt_3 vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis

EP 0 588 208 A2

200 °C, vorzugsweise 20 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $R^a\text{-CH} = \text{CH-}R^b$. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-

- 5 Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

- 10 Dabei werden die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminiumoxan oder die Mischung Aluminoxan/AIR₃ wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

- 15 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol.

- 20 Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80 °C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breitem, bimodalem oder multimodalem Schmelzbereich erzeugen.

Die erfindungsgemäßen Polyolefin-Formmassen eignen sich besonders gut zur Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen, Blasformen, Extrusion, Spritz-Streckblasen und für bestimmte Folienanwendungen wie Siegelung oder Verstreckung.

- 30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm³/g

- 35 M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol } ermittelt durch
 M_w/M_n = Molmassendispersität } Gelpermeationschromatographie

- 40 MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; 230 °C Schmelztemperatur und 5 kg Belastungsgewicht.

Schmelzpunkte, Peakbreiten, Schmelzbereiche und Kristallisationstemperaturen wurden mit DSC-Spektrometrie bestimmt (20 °C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit).

Beispiel 1

- 45 Jeweils 5 kg zweier unterschiedlicher Polypropylenpulver wurden gemischt, mit 20 g Pentaerythrit-tetrakis [3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat] gegen chemischen Abbau unter Extrusionsbedingungen stabilisiert und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und anschließend granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren 150 °C (Einzug), 210 °C, 250 °C, 280 °C und 215 °C (Düsenplatte), die Massetemperatur im Extruder war 275 °C, die Extruderschnecken rotierten mit 250 Upm. Die für die Mischung verwendeten Basispolymeren hatten folgende Eigenschaften:

Polymer 1: VZ = 255 cm³/g; MFI (230/5) = 6,8 dg/min; M_w = 310 000 g/mol;

M_w/M_n = 2,2; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 139 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 16 °C; Kristallisationspunkt 101 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 4,0 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 5,5 °C.

Polymer 2: VZ = 235 cm³/g; MFI (230/5) = 10 dg/min; M_w = 277 000 g/mol;

M_w/M_n = 2,3; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 152 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 12 °C; Kristallisationspunkt 105 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks

EP 0 588 208 A2

6 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5 °C.

Die durch Extrusion hergestellte erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:

VZ = 257 cm³/g; MFI (230/5) = 8,7 dg/min;

M_w = 300 000 g/mol; M_w/M_n = 2,8; Maximum des Schmelzbereichs bei 150 °C, Schulter bei 130 °C;

- 5 Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 19 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 31 °C; Maximum des Kristallisationspeaks 105 °C; Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 8,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 11,5 °C.

Beispiel 2

- 10 Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch zwei andere Polypropylenkomponenten verwendet und die Extruderparameter waren 130 °C (Einzug), 155 °C, 200 °C, 250 °C und 250 °C (Düsenplatte), Massestemperatur 225 °C, Drehzahl der Extruderschnecken 300 Upm.

Polymer 1: VZ = 155 cm³/g; MFI (230/5) = 65 dg/min;

M_w = 172 000 g/mol; M_w/M_n = 2,8;

- 15 Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 137 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 10 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 17 °C, Kristallisationspunkt 104 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5 °C.

Polymer 2: VZ = 156 cm³/g; MFI (230/5) = 68 dg/min;

M_w = 153 500 g/mol; M_w/M_n = 2,1;

- 20 Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 153 °C; Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 7,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 18,8 °C; Kristallisationspunkt 110 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 7,5 °C.

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

VZ = 158 cm³/g; MFI (230/5) = 67 dg/min;

- 25 M_w = 168 000 g/mol; M_w/M_n = 2,6;

Maximum des Schmelzbereichs bei 148 °C, Schulter bei 138 °C, Halbwertsbreite 19 °C, in Viertelpeakhöhe 31 °C; Maximum des Kristallisationspeaks 112 °C, Halbwertsbreite 6 °C, in Viertelpeakhöhe 10,5 °C.

Beispiel 3

- 30 Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch zwei andere Polypropylenkomponenten verwendet und die Extruderparameter waren 150 °C (Einzug), 160 °C, 240 °C, 240 °C und 240 °C (Düsenplatte), Massestemperatur 250 °C, Drehzahl der Extruderschnecken 220 Upm. Polymer 1: VZ = 407 cm³/g; MFI (230/5) = 1,9 dg/min;

- 35 M_w = 488 000 g/mol; M_w/M_n = 2,2; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 158 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 15 °C; Kristallisationspunkt 109 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 6,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 9,5 °C.

Polymer 2: VZ = 132 cm³/g; MFI (230/5) = 93 dg/min;

- Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 138 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 7 °C, Breite in 40 Viertelpeakhöhe 18 °C; Kristallisationspeak (Maximum) 99 °C, Halbwertsbreite 6,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 8 °C.

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

VZ = 247 cm³/g; MFI (230/5) = 12,3 dg/min;

M_w = 268 000 g/mol; M_w/M_n = 3,0;

- 45 Maximum des Schmelzbereichs 154 °C, Schulter bei 141 °C, Halbwertsbreite 15 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 29 °C; Kristallisation bei 114 °C.

Beispiel 4

- 50 Beispiel 3 wurde wiederholt, die dort verwendete Polymerkomponente 2 wurde jedoch durch ein Polypropylen mit folgenden Daten ersetzt:

VZ = 353 cm³/g; MFI (230/5) = 2,1 dg/min;

M_w = 465 500 g/mol; M_w/M_n = 2,1;

- Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 153 °C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 9,5 °C, Breite in 55 Viertelpeakhöhe 13,5 °C; Kristallisationspunkt 110 °C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 7,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 9 °C.

Daraus hergestellte erfindungsgemäße Formmasse:

VZ = 366 cm³/g; MFI (230/5) = 1,9 dg/min;

EP 0 588 208 A2

$M_w = 486\ 500\ g/mol$; $M_w/M_n = 2,1$;

Doppelmaximum des Schmelzbereichs bei 157 und $159\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $17,5\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $29\ ^\circ C$; Kristallisation bei $115\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $11\ ^\circ C$.

5 Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, es wurden jedoch $5\ kg$ Polymer 1 von Beispiel 3 und $10\ kg$ Polymer 1 von Beispiel 1 verwendet. Die Extruderparameter waren $150\ ^\circ C$ (Einzug) $160\ ^\circ C$, $250\ ^\circ C$, $250\ ^\circ C$ und $240\ ^\circ C$ (Düsenplatte), Massestemperatur $255\ ^\circ C$, Drehzahl der Extruderschnecke $190\ Upm$.

10 Die erfindungsgemäße Formmasse, hergestellt aus diesen beiden Polymerkomponenten wies folgende Daten auf:

$VZ = 302\ cm^3/g$; $MFI (230/5) = 4,2\ dg/min$;

$M_w = 366\ 500\ g/mol$; $M_w/M_n = 2,5$;

Maximum des Schmelzbereichs $151\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $18\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $34,5\ ^\circ C$, Kristallisation bei $106\ ^\circ C$ mit einer Signalhalbwertsbreite von $7,5\ ^\circ C$ und einer Breite in Viertelpeakhöhe von $10,5\ ^\circ C$.

Beispiel 6

20 Ein trockener, $150\ dm^3$ -Reaktor wurde mit Propylen gespült und bei $20\ ^\circ C$ mit $80\ dm^3$ eines entaromatisierten Benzinschnitts mit dem Siedebereich 100 - $120\ ^\circ C$, $50\ dm^3$ flüssigem Propylen und $150\ cm^3$ toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend $250\ mmol$ Al, Molmasse nach hygroskopischer Bestimmung $1050\ g/mol$) gefüllt. Die Temperatur wurde dann auf $40\ ^\circ C$ eingestellt. Im Gasraum wurde ein Wasserstoffgehalt von $0,05\ Vol.\text{-}\%$ eingestellt (während der Polymerisation wird der Gehalt durch laufendes

25 Nachdosieren von Wasserstoff konstant gehalten). $7,5\ mg$ rac- $Me_2Si(2\text{-methyl-1-indenyl})_2ZrCl_2$ und $45\ mg$ rac- $Me_2Si(indenyl)_2HfCl_2$ wurden gemischt und der Feststoff in $25\ cm^3$ toluolischer Methylalumininoxanlösung

($42\ mmol$ Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Durch Kühlung wurde das Polymerisationssystem $24\ h$ bei $43\ ^\circ C$ gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von $2,5\ bar$ CO_2 -Gas

30 gestoppt und das gebildete Polymer ($22,6\ kg$) auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte $24\ h$ bei $80\ ^\circ C/200\ mbar$. Das Polymerpulver wurde mit $50\ g$ Pentaerythrityltetrakis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] gegen chemischen Abbau versetzt und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und dann granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren $150\ ^\circ C$ (Einzug), $200\ ^\circ C$, $240\ ^\circ C$, $250\ ^\circ C$ (Düsenplatte), die Drehzahl der Extruderschnecken war $200\ Upm$, die Massestemperatur war $250\ ^\circ C$.

Die erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:

$VZ = 285\ cm^3/g$; $MFI (230/5) = 5,4\ dg/min$;

$M_w = 334\ 500\ g/mol$; $M_w/M_n = 2,2$; Maximum des Schmelzbereichs bei $152\ ^\circ C$, Schulter bei $132\ ^\circ C$, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks $17,5\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $35\ ^\circ C$; Maximum des Kristallisationspeaks $106\ ^\circ C$; Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks $8,5\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $12,5\ ^\circ C$.

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch $7,5\ mg$ Phenyl(Methyl)Si(2-methyl-1-

45 indenyl) $_2ZrCl_2$ und $2,5\ mg$ $Me_2Si(2\text{-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2ZrCl_2$ verwendet, die Polymerisationstemperatur war $48\ ^\circ C$ und im Gasraum wurde ein Wasserstoffgehalt von $2,5\ Vol.\text{-}\%$ eingestellt. Es wurden $21,5\ kg$ Polymer erhalten. Die nach Extrusion und Granulierung erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

$VZ = 194\ cm^3/g$; $MFI (230/5) = 28,8\ dg/min$; $M_w = 238\ 000\ g/mol$;

$M_w/M_n = 2,8$; Maximum des Schmelzbereichs bei $157\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $13,5\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $24\ ^\circ C$; Maximum des Kristallisationspeaks $115\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $6,5\ ^\circ C$, Breite in Viertelpeakhöhe $9,5\ ^\circ C$.

Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei Bestandteile aufgetrennt. Polymer 1 lag zu etwa $45\ Gew.\text{-}\%$ vor und wies folgende Daten auf:

$VZ = 179\ cm^3/g$; $MFI (230/5) = 34\ dg/min$;

55 $M_w = 195\ 000\ g/mol$; $M_w/M_n = 2,1$; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) $151\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $8,5\ ^\circ C$, Kristallisationspeak $111\ ^\circ C$, Halbwertsbreite $4\ ^\circ C$.

Polymer 2 lag zu etwa $55\ Gew.\text{-}\%$ vor und wies folgende Daten auf:

$VZ = 207\ cm^3/g$; $MFI (230/5) = 27\ dg/min$;

EP 0 588 208 A2

$M_w = 259\ 000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,5$; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 159°C , Halbwertsbreite 5°C , Breite in Viertelpeakhöhe $12,5^\circ\text{C}$; Kristallisationspeak b i 117°C , Halbwertsbreite $2,5^\circ\text{C}$ und Breite in Viertelpeakhöhe 5°C .

5 Beispiel 8

Beispiel 6 wurde wiederholt, die Polymerisationstemperatur war 50°C , der Wasserstoffgehalt im Gasraum war 2,5 Vol.-% und als Metallocene wurden 2,5 mg $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ und 95 mg $\text{Phenyl}(\text{Methyl})\text{Silyl(indenyl})_2\text{HfCl}_2$ verwendet. Es wurden 18,5 kg Polymer erhalten. Die extrudierte Formmasse wies folgende Daten auf:

VZ = $166 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = $45,8 \text{ dg/min}$; $M_w = 232\ 000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 3,3$; Maximum des Schmelzbereichs 156°C , Schulter bei 140°C , Halbwertsbreite 13°C , Breite in Viertelpeakhöhe 30°C ; Maximum des Kristallisationspeaks 115°C , Breite in Viertelpeakhöhe 8°C .

Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei Bestandteile aufgeteilt.

15 Polymer 1 lag zu etwa 60 Gew.-% vor und zeigte folgende Eigenschaften:

VZ = $132 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = 98 dg/min ; $M_w = 146\ 000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,2$; Schmelzpunkt 137°C , Halbwertsbreite $7,5^\circ\text{C}$; Kristallisationspunkt 99°C , Halbwertsbreite $6,5^\circ\text{C}$.

Polymer 2 lag zu etwa 40 Gew.-% vor und zeigte folgende Daten:

20 VZ = $227 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = 23 dg/min ; $M_w = 265\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,0$; Schmelzpunkt 160°C , Halbwertsbreite $5,5^\circ\text{C}$, Breite in Viertelpeakhöhe 6°C , Kristallisationspeak 118°C , Halbwertsbreite $3,5^\circ\text{C}$, Breite in Viertelpeakhöhe 5°C .

Beispiel 9

25 Beispiel 6 wurde wiederholt, die Polymerisationstemperatur war 50°C , der Wasserstoffgehalt im Gasraum war 1,2 Vol.-% und als Metallocene wurden 7,5 mg $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-methyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ und 80 mg $\text{Me}_2\text{Si(indenyl})_2\text{HfCl}_2$ verwendet. Es wurden 22,5 kg Polymer erhalten, und die extrudierte Formmasse wies folgende Daten auf:

30 VZ = $130 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = 110 dg/min ; $M_w = 142\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,0$; Maximum des Schmelzbereichs $149,5^\circ\text{C}$, Schulter bei 137°C , Halbwertsbreite $15,5^\circ\text{C}$, Breite in Viertelpeakhöhe $27,5^\circ\text{C}$; Maximum des Kristallisationspeaks 112°C , Halbwertsbreite $7,5^\circ\text{C}$.

Durch fraktionierte Kristallisation wurde die Formmasse halbquantitativ in zwei unterschiedliche Bestandteile im Verhältnis von etwa 50 : 50 Gew.-% aufgeteilt. Davon hatte Polymer 1 folgende Daten:

35 VZ = $130 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = 114 dg/min ; $M_w = 135\ 000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 1,9$; Schmelzpunkt 151°C Halbwertsbreite $8,5^\circ\text{C}$, Kristallisationspeak 109°C , Halbwertsbreite $5,5^\circ\text{C}$.

Polymer 2 wurde folgendermaßen charakterisiert:

40 VZ = $136 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = 100 dg/min ; $M_w = 142\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,2$; Schmelzpunkt 135°C , Halbwertsbreite 7°C ; Kristallisationspeak 97°C , Halbwertsbreite $6,5^\circ\text{C}$.

Beispiel 10

45 Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das Verhältnis der beiden verwendeten Metallocene wurde jedoch von 7,5 mg/2,5 mg auf 10,4 mg/1,8 mg geändert.

Die nach Extrusion erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

VZ = $192 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = $30,4 \text{ dg/min}$; $M_w = 241\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,3$; Maximum des Schmelzbereichs bei 155°C , Halbwertsbreite 12°C , Breite in Viertelpeakhöhe $22,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 113°C .

Beispiel 11

55 Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das Verhältnis der beiden verwendeten Metallocene wurde jedoch von 7,5 mg/2,5 mg auf 3,9 mg/5,2 mg geändert.

Die nach Extrusion erhaltene Formmasse hatte folgende Eigenschaften:

VZ = $197 \text{ cm}^3/\text{g}$; MFI (230/5) = $28,9 \text{ dg/min}$;

EP 0 588 208 A2

$M_w = 214\ 000 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,5$; Maximum des Schmelzbereichs 158°C , Breite in Viertelpeakhöhe 24°C , Kristallisation bei 116°C .

Beispiel 12

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 8, das Verhältnis der beiden verwendeten Metallocene wurde jedoch von $2,5 \text{ mg}/95 \text{ mg}$ auf $1,5 \text{ mg}/125 \text{ mg}$ geändert.

Die nach Extrusion untersuchte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:

$VZ = 162 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 62 \text{ dg/min}$; $M_w = 198\ 000 \text{ g/mol}$;

10 $M_w/M_n = 2,7$; Maximum des Schmelzbereichs 151°C , Schulter bei 135°C , Halbwertsbreite 16°C , Breite in Viertelpeakhöhe $32,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 114°C .

Beispiel 13

15 Es wurde verfahren wie in Beispiel 8, das Verhältnis der beiden verwendeten Metallocene wurde jedoch von $2,5 \text{ mg}/95 \text{ mg}$ auf $3,6 \text{ mg}/51,5 \text{ mg}$ geändert.

Die nach Extrusion untersuchte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:

$VZ = 187 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 37,1 \text{ dg/min}$;

20 $M_w = 209\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,9$; Maximum des Schmelzbereichs 157°C , Breite in Viertelpeakhöhe $27,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 116°C .

Beispiel 14

Ein trockener 24 dm^3 -Reaktor wurde mit Propylen gespült, mit 10 Ndm^3 Wasserstoff, mit 12 dm^3 flüssigem Propylen und 32 cm^3 toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al , mittlerer Oligomerisierungsgrad war $n = 21$) gefüllt. Der Inhalt wurde bei 30°C 15 Minuten mit 250 Upm gerührt.

25 Parallel dazu wurden $6,2 \text{ mg}$ rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl) $_2\text{ZrCl}_2$ und $1,0 \text{ mg}$ rac-Me $_2\text{Si}(2\text{-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ in 12 cm^3 toluolischer Methylalumininoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde in den Reaktor gegeben und es wurde 1 h bei 60°C

30 polymerisiert. Es wurden $2,05 \text{ kg}$ Polypropylen erhalten. Die durch Extrusion hergestellte Formmasse wies folgende Daten auf:

$VZ = 285 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 7,5 \text{ dg/min}$;

$M_w = 395\ 000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 3,3$; Maximum des Schmelzbereichs 159°C , Schulter bei 151°C , Halbwertsbreite 14°C , Breite in Viertelpeakhöhe $30,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 116°C .

35

Beispiel 15

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, es wurde jedoch kein Wasserstoff verwendet, die Polymerisationstemperatur war 70°C und als Metallocene wurden $1,8 \text{ mg}$ rac-Ethyliden(2-methyl-4,6-di-isopropyl-1-indenyl) $_2\text{ZrCl}_2$ und $2,5 \text{ mg}$ rac-Me $_2\text{Si}(2\text{-methyl-4,5-benzoindenyl})_2\text{ZrCl}_2$ verwendet. Es wurden $2,07 \text{ kg}$ Polymerpulver erhalten. Die durch Extrusion hergestellte Formmasse wies folgende Daten auf:

$VZ = 245 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 8,5 \text{ dg/min}$;

40 $M_w = 296\ 500 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,9$; Maximum des Schmelzbereichs 145°C , Halbwertsbreite $16,5^\circ\text{C}$, Breite in Viertelpeakhöhe $25,5^\circ\text{C}$, Kristallisation bei 109°C .

45

Beispiel 16

Es wurde verfahren wie in Beispiel 15, als Metallocene wurden jedoch $5,0 \text{ mg}$ Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl) ZrCl_2 und $5,0 \text{ mg}$ Phenyl(Methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl) ZrCl_2 verwendet. Es wurden $1,63 \text{ kg}$ Polypropylen erhalten, das nach Extrusion eine Formmasse mit folgenden Eigenschaften ergab:

$VZ = 141 \text{ cm}^3/\text{g}$; $MFI (230/5) = 32,5 \text{ dg/min}$;

50 $M_w = 125\ 500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2,5$; Maximum des Schmelzbereichs bei 125 und 132°C , Halbwertsbreite $24,5^\circ\text{C}$, Breite in Viertelpeakhöhe $41,5^\circ\text{C}$; Kristallisation bei 57°C und 75°C , Halbwertsbreite $31,5^\circ\text{C}$.

55

Beispiel 17

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 9,5 Ndm³ Wasserstoff und 12 dm³ flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylalumininoxlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben. Parallel dazu wurden 6,5 mg rac-Phenyl-(Methyl)silyl(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ in 13,5 cm³ toluolischer Methylalumininoxlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5-minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und unter kontinuierlicher Zugabe von 60 g Ethylen wurde 1 h bei 60 °C polymerisiert. Es wurden 2,59 kg statistisches Copolymer erhalten. Der Ethylgehalt des Copolymers betrug 2,0 Gew.-%.

VZ = 503 cm³/g; M_w = 384 000 g/mol; M_w/M_n = 2,0; Schmelzpunkt = 139 °C.

Eine zweite Polymerisation wurde in gleicher Weise, jedoch mit 5 Ndm³ Wasserstoff und ohne Ethylenzugabe durchgeführt. Als Metallocen wurden 2,5 mg rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-₂ZrCl₂ verwendet. Es wurden 1,71 kg Polypropylen erhalten.

VZ = 524 cm³/g, M_w = 448 000 g/mol, M_w/M_n = 2,0; Schmelzpunkt = 162 °C.

Jeweils 1,5 kg der in den beiden Polymerisationen erhaltenen Polymeren wurden mit 6 g Pentaerythritol-tetrakis[3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] gegen chemischen Abbau unter Extrusionsbedingungen stabilisiert und in einem Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner und Pfleiderer) extrudiert und anschließend granuliert. Die Temperaturen in den Heizzonen waren 150 °C (Einzug), 250 °C, 270 °C, 270 °C und 270 °C (Düsenspitze), die MasseTemperatur war 285 °C, die Extruderschnecken rotierten mit 150 Upm.

Die so hergestellte Formmasse wies folgende Eigenschaften auf:
VZ = 548 cm³/g; M_w = 424 000 g/mol; M_w/M_n = 2,5; Maximum des Schmelzbereichs 158 °C, Schulter bei 143 °C, Halbwertsbreite 19,5 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 35,5 °C; Kristallisation bei 119 °C, Halbwertsbreite 11,5 °C.

25

Beispiel 18

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, als zweites Metallocen wurde jedoch statt rac-Me₂Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ die Verbindung Ph(Me)Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

30 Es wurden 1,95 kg Polypropylen erhalten. An der extrudierten Formmasse wurden folgende Daten ermittelt:

VZ = 325 cm³/g; MFI (230/5) = 3,9 dg/min;

Maximum des Schmelzbereichs 160 °C, Schulter bei 150 °C, Halbwertsbreite 16 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 31 °C, Kristallisation bei 114 °C.

35

Beispiel 19

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, als zweites Metallocen wurde jedoch statt rac-Me₂Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ die Verbindung rac-Me₂Si(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

40 Es wurden 2,55 kg Polypropylen erhalten. An der extrudierten Formmasse wurden folgende Daten ermittelt:
VZ = 419 cm³/g; MFI (230/5) = 0,9 dg/min; Maximum des Schmelzpeaks 162 °C, Schulter bei 150 °C, Halbwertsbreite 18 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 30 °C, Kristallisation bei 110 °C.

Beispiel 20

45

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, als Metallocene wurden jedoch 4,0 g mg rac-Me₂Si(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ und 0,8 mg rac-Me₂Si(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet. Es wurden 2,30 kg Polypropylen erhalten. An der extrudierten Formmasse wurden folgende Daten ermittelt:

VZ = 379 cm³/g; MFI (230/5) = 3,0 dg/min; Maximum des Schmelzpeaks 161 °C, Schulter bei 137 °C, Halbwertsbreite 22 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 35 °C, Kristallisation bei 112 °C.

Beispiel 21

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, als Metallocene wurden jedoch 3,0 mg rac-Me₂Si (4,5-benzo-1-indenyl)₂ZrCl₂ und 0,8 mg rac-Me₂Si (2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet. Es wurden 2,10 kg Polypropylen erhalten. An der extrudierten Formmasse wurden folgende Daten ermittelt:

VZ = 225 cm³/g; MFI (230/5) = 23,5 dg/min; Maximum des Schmelzpeaks 161 °C, Schulter bei 140 °C, Halbwertsbreite 17 °C, Breite in Viertelpeakhöhe 32 °C, Kristallisation bei 111 °C.

Beispiel 22

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg rac-Me₂Si(4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ und 0,8 mg rac-Me₂Si(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet. Es wurden 2,23 kg Polypropylen erhalten. An der extrudierten Formmasse wurden folgende Daten ermittelt:
VZ = 220 cm³/g; MFI (230/5) = 25 dg/min; Maximum des Schmelzpeaks 160 ° C, Schulter bei 149 ° C, Halbwertsbreite 15 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 30 ° C, Kristallisation bei 115 ° C.

Beispiel 23

Es wurde verfahren wie in Beispiel 22, zusätzlich wurde jedoch 70 Ethylen kontinuierlich während der einstündigen Polymerisationszeit in den Reaktor dosiert. Es wurden 2,35 kg Ethylen/Propylen-Copolymer erhalten.
VZ = 190 cm³/g; MFI (230/5) = 45 dg/min; Maximum des Schmelzpeaks 148 ° C, Schulter bei 132 ° C, Halbwertsbreite 14 ° C. Das Copolymer enthielt 2,5 Gew.-% Ethylen in statistischer Verteilung.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, es wurden jedoch folgende Polymere verwendet:
Polymer 1: VZ = 230 cm³/g; MFI (230/5) = 15 dg/min, M_w = 268 000 g/mol, M_w/M_n = 2,0, Schmelzpunkt (Maximum) 157 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 7 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 10 ° C, Kristallisationspunkt 112 ° C.
Polymer 2: VZ = 235 cm³/g; MFI (230/5) = 12 dg/min, M_w = 272 000 g/mol, M_w/M_n = 2,1, Schmelzpunkt (Maximum) 154 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 12 ° C, Kristallisationspunkt 109 ° C, Breite des Kristallisationspeaks (in Viertelpeakhöhe 5 ° C).

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, es wurden jedoch folgende Polymere verwendet:
Polymer 1: VZ = 260 cm³/g; MFI (230/5) = 5 dg/min, M_w = 295 000 g/mol, M_w/M_n = 2,3; Schmelzpunkt (Maximum) 149 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 6 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 13 ° C, Kristallisationspunkt 106 ° C.
Polymer 2: wie Polymer 2 in Beispiel 1
Die durch Extrusion hergestellte nicht erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:
VZ = 249 cm³/g; MFI (230/5) = 8 dg/min; M_w = 294 500 g/mol, M_w/M_n = 2,6; Schmelzpunkt (Maximum) 151 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 8 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 12 ° C, Kristallisationspunkt 105 ° C.

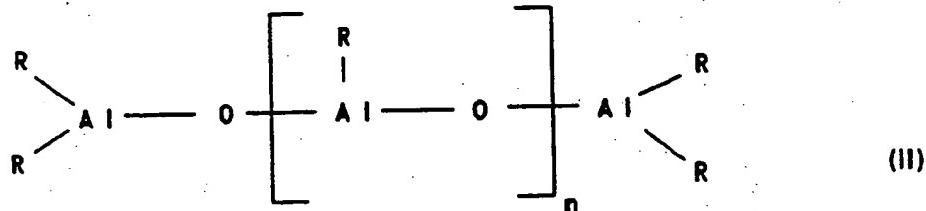
Vergleichsbeispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, es wurden jedoch folgende Polymere verwendet:
Polymer 1: wie Polymer 1 im Beispiel 1.
Polymer 2: VZ = 230 cm³/g; MFI = 14 dg/min; M_w = 274 500 g/mol, M_w/M_n = 2,3 ; Schmelzpunkt (Maximum des Schmelzpeaks) 135 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 5,5 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 14 ° C, Kristallisationspunkt 102 ° C.
Die durch Extrusion hergestellte nicht erfindungsgemäße Formmasse wies folgende Daten auf:
VZ = 240 cm³/g; MFI (230/5) = 12 dg/min; M_w = 287 500 g/mol, M_w/M_n = 2,4; Schmelzpunkt (Maximum) 137 ° C, Halbwertsbreite des Schmelzpeaks 5,5 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 14 ° C; Kristallisationspunkt 102 ° C, Halbwertsbreite des Kristallisationspeaks 4 ° C, Breite in Viertelpeakhöhe 5 ° C.

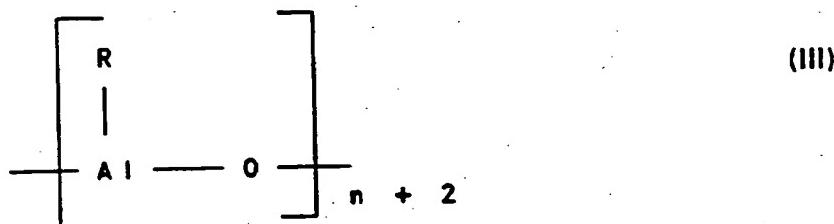
Patentansprüche

1. Polyolefinformmasse, die im DSC-Spektrum ein n breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweist, wobei das Maximum des Schmelzbereichs zwischen 120 und 165 ° C, die Halbwertsbreite des Schmelzpeaks breiter als 10 ° C ist und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite größer als 15 ° C ist.

2. Polyolefinformmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbwertsbreite des Kristallisierungsspeaks größer als 4°C ist und die in Viertelpeakhöhe ermittelte Breite beim Krstallisationspeak größer als 6°C ist.
- 5 3. Polyolefinformmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika oder Treibmittel enthält.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung der Polyolefinmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, durch Mischen von mindestens zwei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt, wobei die Schmelzpunkte von mindestens zwei der Polyolefine mindestens 5°C differieren müssen, die Viskositätszahlen über $VZ = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegen und die Molmassen M_w größer als 5000 g/mol sind.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung der Polyolefinformmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, durch direkte Polymerisation oder Copolymerisation von mindestens zwei Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt, wobei die Schmelzpunkte um mindestens 5°C differieren müssen.
- 20 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine die Formel $\text{R}^9\text{CH} = \text{CHR}^6$ haben, worin R^9 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert werden, wobei der Katalysator aus mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten (Metallocenen) und einem Aluminoxan der Formel II

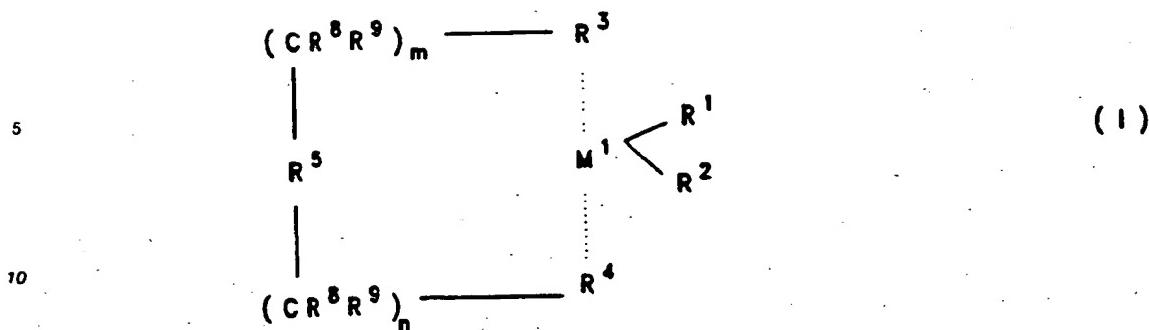


für den linearen Typ und/oder der Formel III



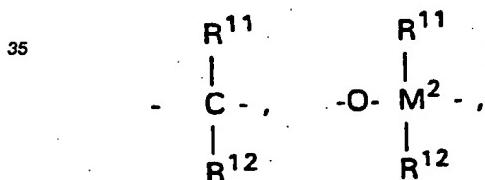
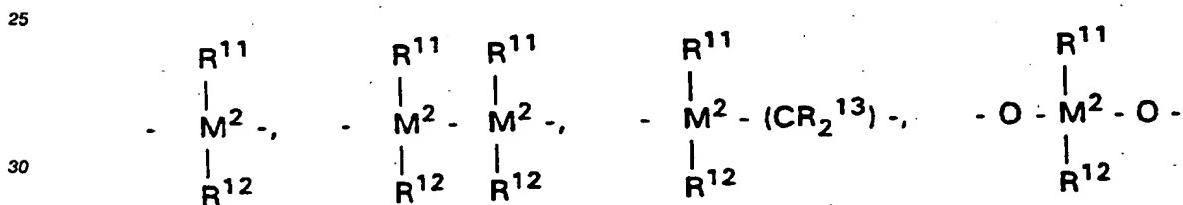
für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Fluoralkylgruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, besteht und zusätzlich eine Verbindung AlR_3 enthalten kann,

wobei als Übergangsmetallkomponente mindestens zwei Metallocene der Formel I verwendet werden:



worin

- 15 M¹ Zr, Hf oder Ti bedeutet,
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
- 20 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, und einen ein- oder mehrkernigen, unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R⁵

- 40 = BR¹¹, = AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹¹, = CO, = PR¹¹ oder = P(O)R¹¹ ist,
 wobei
 R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und
 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,
 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,
 m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

- 55 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß

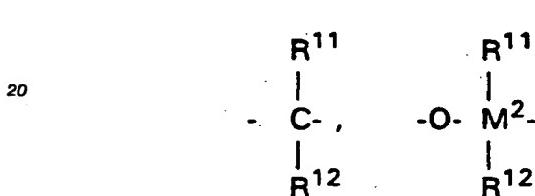
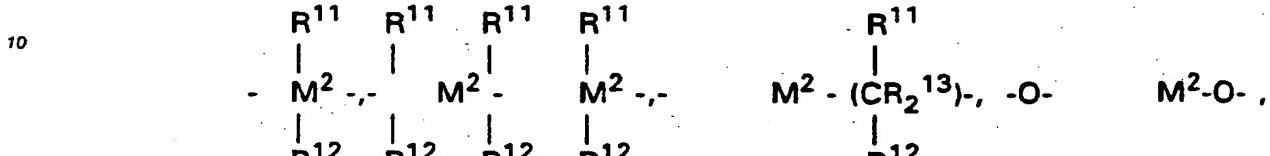
M¹ Zr oder Hf ist,R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine

EP 0 588 208 A2

C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder Chlor bedeuten,

R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene, ein- oder mehrkernige, unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste sind, welche mit dem Metallatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden können,

R⁵



= BR¹¹, = AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹¹, = CO, = PR¹¹ oder = P(O)R¹¹ ist, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine CF₃-Gruppe, eine C₆-C₈-Arylgruppe, eine Pentafluorophenylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und

M² Silizium oder Germanium ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null oder 1 bedeuten, wobei m plus n null oder 1 ist.

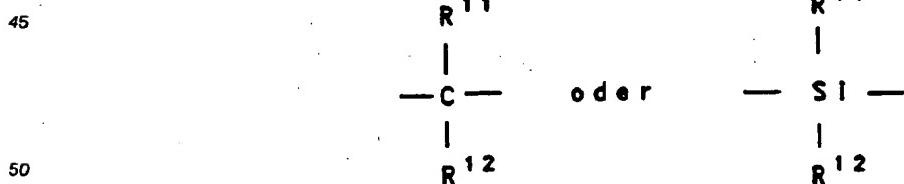
35

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹ Zirkon oder Hafnium ist, R¹ und R² gleich sind und Methyl oder Chlor bedeuten,

R⁴ und R⁵ Indenyl, Cyclopentadienyl oder Fluorenyl bedeuten, wobei diese Liganden noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R¹¹, R¹² und R¹³ tragen können, wobei die Substituenten unterschiedlich sein können und durch sie verbundene Atome auch Ringe bilden können,

R⁶ einen Rest



bedeutet und n plus m null oder 1 bedeuten.

55 9. Verwendung der Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Formkörpern.

10. Formkörper, herstellbar aus einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.





(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 588 208 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93114316.8

(51) Int. Cl. 5: **C08L 23/02, C08F 10/00,
C08F 4/642, C08L 23/10**

(22) Anmeldetag: 07.09.93

(30) Priorität: 12.09.92 DE 4230530

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.94 Patentblatt 94/12

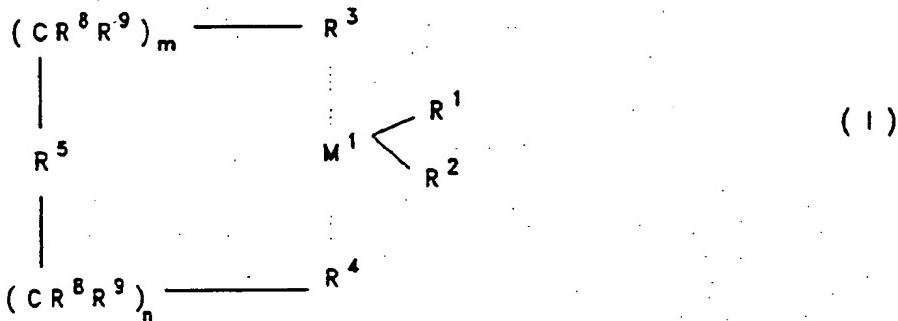
(72) Erfinder: Winter, Andreas, Dr.
Taunusblick 10
D-61479 Glashütten/Taunus(DE)
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.
Sulzbacher Strasse 63
D-65835 Liederbach(DE)
Erfinder: Bachmann, Bernd, Dr.
Kreuzheck 4
D-65817 Eppstein/Taunus(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 06.07.94 Patentblatt 94/27

(54) Polyolefin-Formmasse mit breitem Schmelzbereich, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Polyolefinformassen, die im DSC-Spektrum einen breiten, bimodalen oder multimodalen Schmelzbereich aufweisen, wobei das Maximum des Schmelzbereichs zwischen 120 und 165°C liegt, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von mindestens zwei Olefinen zu Polyolefinen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Die Olefine haben die Formel $R^aCH = CHR^b$, und das Katalysatorsystem besteht aus einem Alumininoxan und mindestens zwei Übergangsmetallkomponenten der Formel I



worin

M¹ Zr, Hf oder Ti bedeutet.

EP 0 588 208 A3



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 93 11 4316

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.)
X	EP-A-0 351 189 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.) * page 6, line 46 - page 7, line 24; claims * ---	1-3	C08L23/02 C08F10/00 C08F4/642 C08L23/10
Y	EP-A-0 128 046 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * page 11, line 8 - line 12; claims; examples 1a,2 *	1-10	
Y	EP-A-0 310 734 (FINA TECHNOLOGY) * claims; table 1 *	1-10	

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.)

C08L
C08J
C08F

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE	2 May 1994	Clemente Garcia, R

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

- X : particularly relevant if taken alone
- Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
- A : technological background
- O : non-written disclosure
- P : intermediate document

- T : theory or principle underlying the invention
- E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
- D : document cited in the application
- L : document cited for other reasons
- & : member of the same patent family, corresponding document